

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

541 339

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/072201 A1(51) 国際特許分類:
15/06, 25/08, C08L 61/06

C09J 161/06, B32B

(74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000518

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-033315 2003 年 2 月 12 日 (12.02.2003) JP
特願2003-097644 2003 年 4 月 1 日 (01.04.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK
株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585
東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深澤 清文 (FUKA-SAWA, Kiyofumi) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP).
阿部 克己 (ABE, Katsumi) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-BASED VULCANIZABLE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性加硫接着剤組成物

(57) Abstract: A water-based vulcanizable adhesive composition which comprises: a phenolic resin emulsion prepared from a methyl ethyl ketone solution of a water-insoluble phenolic resin and an aqueous solution of a water-soluble polymeric material; and a hardener for phenolic resins. This water-based vulcanizable adhesive composition contains methyl ethyl ketone, which is partially miscible with water, in place of an organic solvent completely miscible with water, and the methyl ethyl ketone is used in a significantly reduced amount. The water-soluble polymeric material may be PVA, preferably PVA modified with acetoacetyl groups. This water-based vulcanizable adhesive composition is suitable for use in the bonding with vulcanization of a metal to a (hydrogenated) NBR or acrylic rubber.

(57) 要約: 水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョンおよびフェノール樹脂用硬化剤を含有する水性加硫接着剤組成物。この水性加硫接着剤組成物は、水と完全な混和性を有する有機溶剤の代りに水と部分的に混和性を有するメチルエチルケトンを用い、しかもその使用量を著しく低減せしめている。水溶性高分子物質としてはPVA、好ましくはアセトアセチル基変性PVAが用いられ、この水性加硫接着剤組成物は、金属と(水素化)NBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に好適に用いられる。

WO 2004/072201 A1

明 細 書

水性加硫接着剤組成物

5 技術分野

本発明は、水性加硫接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、人体や環境に有害な有機溶剤の使用量を著しく低減せしめた水性加硫接着剤組成物に関する。

背景技術

- 10 金属または樹脂とニトリルゴム、アクリルゴム等のゴムとの複合体を製造する際には、フェノール樹脂系の加硫接着剤が用いられる。フェノール樹脂系接着剤には、アルコール溶性と水溶性のものがあり、アルコール溶性フェノール樹脂接着剤は、フェノールとホルマリンとを塩基性触媒の存在下で反応させ、減圧脱水した後アルコールに溶解する。保存性を良くするために酸で中和し、粉末状充填剤が配合される。使用前には、ヘキサメチレンテトラミン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の硬化剤が添加される。接着に際しては、被着面に接着剤を塗布した後、塗布面を重ね合せて常温放置すると、強固な不溶不融の接着層が形成される。
- 15

- 特開昭53-102359号公報には、(a)実質上水不溶性のフェノール樹脂、(b)水、
- 20 (c)有機カップリング溶媒および(d)ポリビニルアルコールをフェノール樹脂の水溶性分散体を生成させるのに十分な温度および時間で混合するフェノール樹脂水性分散液の製造法が記載されており、その際フェノール樹脂をポリビニルアルコールの水-カップリング溶媒混合物の溶液に添加すると共にその混合物をせん断的攪拌に付する方法がとられている。

- 25 また、カップリング溶媒としては、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールのモノブチルエーテル、モノイソブチルエーテル、

- モノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールのモノブチルエーテル、モノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、メトキシアセトン等が用いられると述べられている。これらのカップリング剤溶媒は、水との混和性が完璧であり、フェノール樹脂は80重量%溶液の形成が可能
- 5 であると述べられている。

- しかしながら、このようなフェノール樹脂水性分散液の製造法では、この公開公報に記載されている如く、固形分濃度45重量%というような高濃度、高粘度状態においては安定なエマルジョンを形成することができても、実際の分散粒径はかなり大きく、これを水で希釈して使用しようとするすると沈殿を生ずる事態ともなり、またそこで用いられるカップリング溶媒の使用目的は、分散粒径が小さく、
- 10 粒度分布の狭い良質なエマルジョンを形成させるというよりも、金属表面への濡れ性を改善し、クレーターのない皮膜を形成させることにあると考えられる。

発明の開示

- 15 本発明の目的は、水と完全な混和性を有する有機溶剤の代りに水と部分的に混和性を有するメチルエチルケトンを用い、しかもその使用量を著しく低減せしめた、金属とゴムとの加硫接着などに好適に用いられる水性加硫接着剤組成物を提供することにある。

- かかる本発明の目的は、水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と
- 20 水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョンおよびフェノール樹脂用硬化剤を含有する水性加硫接着剤組成物によって達成される。

- 水不溶性フェノール樹脂としては、実際にはフェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-第3ブチルフェノール等のフェノール性水酸基に対して*o*-位および／または*p*-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類または
- 25 はこれらの混合物、好ましくはコールタールより得られるクレゾール3異性体混合物から*o*-クレゾールを初留として除いた残渣の*m*-クレゾールと*p*-クレゾールと

の混合物とホルムアルデヒドとを、塩酸、しゅう酸、マレイン酸等の酸性触媒の存在下で反応させることにより得られるノボラック型フェノール樹脂が、それ単独であるいはレゾール型フェノール樹脂との混合物として用いられる。

レゾール型フェノール樹脂が併用される場合には、ノボラック型フェノール樹脂100重量部当り約200重量部以下、好ましくは40～70重量部の割合で用いられ、硬化速度の短縮、皮膜耐久性の向上といった効果がもたらされる。ただし、約200重量部以上の併用は、液の安定性および接着性が低下するようになり好ましくない。なお、レゾール型フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として作用することは、先に本出願人によって見出されている(特開平10-121020号公報)。ここで用いられるレゾール型フェノール樹脂は、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノール等のフェノール性水酸基に対してo-位および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、アンモニア、第3級アミン等の塩基性触媒の存在下において縮合反応することによって得られるフェノール樹脂である。

この特許公開公報では、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤としてのレゾール型フェノール樹脂とは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類やメタノール、エタノール等のアルコール類中に約5～20重量%の固形分濃度で溶解させた有機溶剤溶液として調製されて用いられると記載されており、この有機溶剤溶液がそのまま加硫接着剤組成物として金属に塗布され、NBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられているのに対し、本発明では後述の如く濃度約40～60重量%のメチルエチルケトン溶液が調製されるものの、それは直接加硫接着剤として用いられるのではなく、フェノール樹脂エマルジョンの調製のために用いられる。

水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液は、メチルエチルケトン溶剂量を最小にすると共にフェノール樹脂を完全に溶解させ得る約40～60重量%の

濃度の溶液として用いられる。メチルエチルケトン溶液の調製は、室温条件下に約1～2時間攪拌することにより行われる。

一方、水溶性高分子物質水溶液としては、ポリビニルアルコール、アセトアセチル基($-\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$)変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種
5 ポリビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等が、約5～20重量%の水溶液として用いられる。中でも、けん化度が60～99モル%、好ましくは85～91モル%のポリビニルアルコールが好んで用いられる。また、耐温水性向上の観点からは、けん化度(水酸基、アセチル基、アセトアセチル基合計量中の水酸基の割合)が50～99.5モル%、変性度(水酸基、アセチル基、アセトアセチル基合計
10 量中のアセトアセチル基の割合)0.05～20モル%、重合度が300～4000のアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましい。

ポリビニルアルコール水溶液またはアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール水溶液の調製は、室温、攪拌条件下の水中にポリビニルアルコールまたはアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを徐々に添加し、添加終了後に約80～9
15 0°Cに昇温してから約1～2時間この温度で攪拌し続け、室温迄温度を下げることに
により行われる。

フェノール樹脂エマルジョンの調製は、前記の如き水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とをせん断的高速攪拌可能なホモジナイザ、ホモミキサ等を用いて攪拌することにより行われる。より具体的
20 には、上記メチルエチルケトン溶液を攪拌しながら水溶性高分子物質水溶液を徐々に添加しつつ攪拌回転数を上げ、さらに水を徐々に加えながら攪拌回転数を上げることに
により、固形分濃度が5.2～31重量%のフェノール樹脂エマルジョンが得られる。このとき、フェノール樹脂が5～25重量%、好ましくは10～20重量%、(アセトアセチル基変性)ポリビニルアルコール等の水溶性高分子物質が0.
25 2～6重量%、好ましくは3～5重量%、メチルエチルケトンが3～40重量%、好ましくは10～20重量%、そして残部が水となるような比率で混合される。メチルエ

チルケトンに代えて、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン等を用いることもできる。

水溶性高分子としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いた場合には、上記フェノール樹脂エマルジョンに有機金属化合物を0.01~3重量%、好ましくは0.02~0.5重量%の割合で添加することにより、さらなる耐水性の向上を図ることができる。有機金属化合物としては、ジヒドロキシチタンビスラクトート、ジプロポキシチタンビス(トリエタノールアミン)、ジルコニルアセテート等の水溶性の有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物が用いられる。

このようにして調製されたフェノール樹脂エマルジョンには、フェノール樹脂用硬化剤が添加される。フェノール樹脂用硬化剤としては、フェノール樹脂としてノボラック型フェノール樹脂が用いられた場合、レゾール型フェノール樹脂がその硬化剤となり得ること前述の如くであるが、一般にはヘキサメチレンテトラミン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が用いられ、好ましくはヘキサメチレンテトラミンがフェノール樹脂エマルジョン100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.4~1.5重量部の割合で用いられる。その際、ヘキサメチレンテトラミンと共に水を用いることが好ましく、水はフェノール樹脂エマルジョン100重量部当り約1000重量部以下、好ましくは約80~200重量部用いられ、水溶性高分子物質としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いた場合には約100~200重量部の割合で用いられる。フェノール樹脂エマルジョンへのフェノール樹脂用硬化剤(および水)の添加は、これらの各成分を数分間攪拌することによって行われ、そこに、水性加硫接着剤組成物を形成させる。

このようにして調製された水性加硫接着剤組成物は、ステンレス鋼、軟鋼、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、銅、マグネシウム等の金属上またはポリアミド(ナイロン)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート)等の樹脂上に、これを浸漬、噴霧、刷毛塗り、ロールコート等の一般的な方法により塗布し、室温乃至約100℃で数分間程度乾燥した後、約1

50～220℃で約5～15分間程度焼付処理し、そこに未加硫のニトリルゴムコンパウンド、水素化ニトリルゴムコンパウンドまたはアクリルゴムコンパウンドを接合させ、ゴムの種類に応じた加硫温度で加圧加硫が行われる。ニトリルゴムコンパウンドとしてはイオウまたはイオウ供与性化合物、有機過酸化物等を加硫剤または架橋剤とするコンパウンドが、水素化ニトリルゴムコンパウンドとしては有機過酸化物等を架橋剤とするコンパウンドが、またアクリルゴムコンパウンドとしては各種架橋性基を共重合させたアクリル共重合体ゴムおよびそれに対応する加硫剤または架橋剤を用いたコンパウンドをそれぞれ用いることができる。

10 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

メチルエチルケトン(20℃における水に対する溶解度27%)500gを攪拌しながら、そこにノボラック型フェノール樹脂(大日本インキ化学製品フェノライトTD-2106)500gを徐々に添加し、添加終了後約1～2時間攪拌を継続し、完全に溶解させた(フェノール樹脂溶液a)。

これとは別に、常温の水900gを攪拌しながら、そこにポリビニルアルコール(日本合成化学製品GL-05;けん化度86.5～89.0)100gを徐々に添加し、添加終了後約1時間かけて85℃迄昇温させ、さらにその温度を保ちながら1時間攪拌して完全に溶解させた後、室温迄戻した。

前記ノボラック型フェノール樹脂50重量%メチルエチルケトン溶液300gを、せん断的高速攪拌可能なホモジナイザを用いて約5000rpmの攪拌速度で攪拌しながら、上記ポリビニルアルコール10重量%水溶液500gを徐々に添加しつつ回転数を約12000rpm迄上げ、さらに水200gを徐々に加えながら回転数を約16000rpm迄上げ、その後約3分間この回転数で高速攪拌して、フェノール樹脂エマルジョンを調製した。

このようにして得られたフェノール樹脂エマルジョン(固形分濃度20重量%) 53g、ヘキサメチレンテトラミン4.5gおよび水462.5gを混合し、数分間攪拌して、水性加硫接着剤組成物(有機溶剤含有率7.95%)を調製した。この水性加硫接着剤組成物を、リン酸亜鉛処理したSPCC鋼板試験片(厚さ16mm)上に塗布し、80℃で3分間乾燥させ、水を蒸発させた後、175℃、10分間の焼付処理を行った。そこに、下記配合例IまたはIIの未加硫ゴムコンパウンドを置き、180℃、6分間の加圧加硫を行い、ゴム層厚さ2mmのゴム金属複合体を得た。

(配合例I)

	NBR (JSR製品N237)	100重量部
10	SRFカーボンプラック	93 //
	ジオクチルフタレート	15 //
	亜鉛華	5 //
	ステアリン酸	3 //
	老化防止剤(大内新興化学製品ノクラック224)	1 //
15	テトラメチルチウラムジサルファイド	1 //
	メルカプトベンゾチアゾール	1 //
	ジチオカルバミン酸亜鉛	0.8 //
	イオウ	0.2 //

(配合例II)

20	活性塩素含有アクリルゴム(ユニマテック製品PA402)	100重量部
	HAFカーボンプラック	40 //
	粉末状シリカ	2 //
	マイクロクリスタリンワックス	6 //
	ステアリン酸	3 //
25	4,4'-ビス(2,2'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2 //
	イオウ	1 //

ステアリン酸ナトリウム

3.5 //

実施例 2

メチルエチルケトン330gを攪拌しながら、そこにノボラック型フェノール樹脂
(群栄化学製品PSF-2803) 350gおよびレゾール型フェノール樹脂(同社製品レヂト
5 ップPL-2108 ; 固形分濃度47重量%メチルエチルケトン溶液) 320gを徐々に添加し、
添加終了後約1~2時間攪拌を継続し、完全に溶解させた(フェノール樹脂溶液b)。

実施例1において、フェノール樹脂溶液aの代わりにフェノール樹脂溶液bが同
量用いられ、フェノール樹脂エマルジョンの調製、水性加硫接着剤組成物の調製
(有機溶剤含有率7.95%)およびゴム金属積層体の作製が行われた。

10 実施例 3

メチルエチルケトン330gを攪拌しながら、そこにノボラック型フェノール樹脂
(フェノライトTD-2106) 350gを徐々に添加し、添加終了後約1~2時間攪拌を継続
し、完全に溶解させた。その後レゾール型フェノール樹脂(レヂトップPL-2108 ;
固形分濃度47重量%メチルエチルケトン溶液) 320gを添加し、数分間混合、攪拌
15 した(フェノール樹脂溶液c)。

実施例1において、フェノール樹脂溶液aの代わりにこのフェノール樹脂溶液c
を同量用い、フェノール樹脂エマルジョンの調製、水性加硫接着剤組成物の調製
(有機溶剤含有率7.95%)およびゴム金属積層体の作製が行われた。

実施例 4

20 常温の水900gを攪拌しながら、そこにアセトアセチル基変性ポリビニルアルコ
ール(日本合成化学製品ゴーセファイマーZ-320;けん化度93モル%、変性度5.7モ
ル%) 100gを徐々に添加し、添加終了後約1時間かけて85℃迄昇温させ、さらにそ
の温度を保ちながら1時間攪拌して完全に溶解させた後、室温迄戻した。

実施例 1 において用いられたフェノール樹脂溶液a400gを、せん断的高速攪拌
25 可能なホモジナイザを用いて約5000rpmの攪拌速度で攪拌しながら、上記アセト
アセチル基変性ポリビニルアルコール10重量%水溶液250gを徐々に添加しつつ回

転数を約12000rpm迄上げ、さらに水350gを徐々に加えながら回転数を約16000rpm迄上げ、その後約3分間この回転数で高速攪拌して、フェノール樹脂エマルジョンを調製した。

- このようにして得られたフェノール樹脂エマルジョン(固形分濃度22.5重量%)
- 5 400g、ヘキサメチレンテトラミン4.5gおよび水595.5gを混合し、数分間攪拌して、水性加硫接着剤組成物(有機溶剤含有率8%)を調製した。この水性加硫接着剤組成物をを用いて、実施例1と同様にゴム金属複合体を得た。

実施例 5

- 実施例4において、フェノール樹脂溶液aの代わりに実施例3において用いら
- 10 れたフェノール樹脂溶液cが同量用いられた。

実施例 6

- 実施例4において、フェノール樹脂溶液aの代わりにフェノール樹脂溶液cが同量用いられ、またフェノール樹脂エマルジョンを調製後、さらにジヒドロキシチタンビスラクテート2gを添加し、約3000rpmで約3分間攪拌したものが用いられた。
- 15 参考例

実施例1において、加硫接着剤組成物としてノボラック型フェノール樹脂(フェノライトTD-2106)90g、ヘキサメチレンテトラミン4.5gおよびメタノール905.5gからなる溶剤系加硫接着剤組成物(有機溶剤含有率90.6%)が用いられた。

- 以上の各実施例および参考例で得られたゴム金属複合体について、初期、温水
- 20 (80℃)浸漬、70時間後および140時間後の接着強度(JIS K-6256 90° 剥離試験に準ずる方法による)およびゴム残留面積率(同法による)をそれぞれ測定した。得られた結果は、次の表1(配合例I)および表2(配合例II)に示される。

表 1

例	接着強度 (N/mm)			ゴム残留面積率 (%)		
	初期	温水70時間	温水140時間	初期	温水70時間	温水140時間
25 実施例 1	19.2	5.6	4.8	100	0	0

10

	〃	2	19.4	8.0	5.0	100	20	0
	〃	3	19.1	7.9	5.0	100	10	0
	〃	4	19.3	18.0	16.3	100	90	50
	〃	5	19.3	18.5	17.8	100	100	70
5	〃	6	19.2	19.0	18.2	100	100	95
	参 考 例		19.3	19.2	19.2	100	100	100

表 2

	例	接着強度 (N/mm)			ゴム残留面積率 (%)		
		初期	温水70時間	温水140時間	初期	温水70時間	温水140時間
10	実施例 1	9.0	2.5	1.9	100	0	0
	〃 2	9.1	3.0	2.0	100	10	0
	〃 3	8.9	3.4	2.3	100	5	0
	〃 4	9.1	7.3	6.0	100	95	80
15	〃 5	9.1	7.7	6.2	100	100	90
	〃 6	9.2	7.7	6.8	100	100	100
	参 考 例	9.0	7.7	6.8	100	100	100

また、フェノール樹脂エマルジョンのメジアン径を粒度分布計 (HORIBA製LA-910) で測定したところ、いずれの配合例にあっても $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ (実施例1~2) または $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ (実施例3~6) であった。なお、特開昭53-102359号公報に倣い、ポリビニルアルコール (日本合成化学製品GL-05) を20重量%メタノール水溶液に溶かし、その溶液を高速せん断攪拌 (5000rpm) しながらノボラック型フェノール樹脂粉末 (フェノライトTD-210) を徐々に添加し、回転数を16000rpm迄上げて3分間攪拌して得られたフェノール樹脂エマルジョン (組成: フェノール樹脂92.5部、PV A 7.5部、水97.6部、メタノール24.4部; 固形分濃度45重量%) についてもメジアン径を測定したところ、 $2.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ であった。

実施例1は、参考例に匹敵する初期接着強度および初期ゴム残留面積率を示しており、人体や環境に対して有害である有機溶剤の含有率を大幅に削減しながら、有機溶剤系と同等の初期接着性を示している。ノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂とが併用された実施例2および実施例3は、温水に対する
5 改善された接着強度およびゴム残留面積率を示している。

実施例4は、耐温水接着性についても参考例に匹敵する接着強度およびゴム残留面積率を示しており、人体や環境に対して有害である有機溶剤の含有率を大幅に削減しながら、有機溶剤系と同等の耐温水接着性を示している。ノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂とが併用された実施例5および実施
10 例6も、耐温水接着性の点で良好な接着強度およびゴム残留面積率を示しており、特に実施例6は、有機金属化合物を併用することにより、参考例とほぼ同等の接着強度およびゴム残留面積率を示している。

また、各実施例のフェノール樹脂エマルジョンも、良質に形成されていることが分る。

15

産業上の利用可能性

本発明に係る水性加硫接着剤組成物の形成に用いられるフェノール樹脂エマルジョンにおいては、水不溶性フェノール樹脂を予め高濃度のメチルエチルケトン溶液として用いることにより、人体や環境に有害な有機溶剤であるメチルエチル
20 ケトンの使用量を必要最低限量におさえることができ、しかもメチルエチルケトン溶液を用いることで良質のエマルジョンを形成させることができる。メチルエチルケトンは、水と部分的に混和する有機溶剤であり(20℃における水への溶解度27%)、これに代えて水と完全な混和性を有する特開昭53-102359号公報記載の有機カップリング溶媒等を用いると、水溶性高分子物質水溶液と混合したとき、
25 水溶性の有機溶剤だけが水に溶けて、フェノール樹脂自体は析出してゲル化するため、フェノール樹脂粉末を直接水溶液中に分散させるのと同じになってしまい、

良質のエマルジョンを到底形成し得ない。これに対して、メチルエチルケトンを用いた場合には、フェノール樹脂がメチルエチルケトン溶液としてエマルジョン化されるので、分散粒径が小さく、粒度分布の狭い均一で良質なフェノール樹脂エマルジョンを形成することができる。

- 5 このフェノール樹脂エマルジョンにヘキサメチレンテトラミンを添加した本発明の水性加硫接着剤組成物は、前記各実施例の結果に示される如く、前記参考例の有機溶剤(メタノール)タイプの加硫接着剤組成物を用いた場合と比較して、同等程度の接着性を示すゴム金属複合体を与えながら、水性加硫接着剤組成物に含まれるメチルエチルケトン量を組成物中10重量%以下に迄低減せしめることを可能としている。
- 10

さらに、水溶性高分子としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを用いた水性加硫接着剤組成物は、前記参考例の有機溶剤(メタノール)タイプの加硫接着剤組成物を用いた場合と比較して、同等程度に近い耐温水接着性を与えることができる。

請 求 の 範 囲

1. 水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョンおよびフェノール樹脂用硬化剤を含有してなる水性加硫接着剤組成物。
- 5 2. 水不溶性フェノール樹脂が5～25重量%、水溶性高分子物質が0.2～6重量%、メチルエチルケトンが3～40重量%、そして残部が水となる混合比率を有するフェノール樹脂エマルジョンが用いられた請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
3. メチルエチルケトン含有量が10重量%以下である請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
- 10 4. 水不溶性フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂またはそれとレゾール型フェノール樹脂との混合物である請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
5. ノボラック型フェノール樹脂100重量部当り200重量部以下のレゾール型フェノール樹脂が併用された請求項4記載の水性加硫接着剤組成物。
6. 水不溶性フェノール樹脂が濃度40～60重量%のメチルエチルケトン溶液として用いられた請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
- 15 7. 水溶性高分子物質がポリビニルアルコールである請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
8. 水溶性高分子物質がアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールである請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
- 20 9. さらに有機金属化合物が添加された請求項5記載の水性加硫接着剤組成物。
10. フェノール樹脂用硬化剤がヘキサメチレンテトラミンである請求項1記載の水性加硫接着剤組成物。
11. ヘキサメチレンテトラミンがフェノール樹脂エマルジョン100重量部当り0.1～5重量部の割合で用いられた請求項10記載の水性加硫接着剤組成物。
- 25 12. ヘキサメチレンテトラミンと共に水が用いられた請求項10記載の水性加硫接着剤組成物。

- 1 3. 水がフェノール樹脂エマルジョン100重量部当り1000重量部以下の割合で用いられた請求項1 3記載の水性加硫接着剤組成物。
- 1 4. 金属または樹脂とゴムとの加硫接着に用いられる請求項1 記載の水性加硫接着剤組成物。
- 5 1 5. ゴムがニトリルゴム、水素化ニトリルゴムまたはアクリルゴムである請求項1 4記載の水性加硫接着剤組成物。
- 1 6. 請求項1 記載の水性加硫接着剤組成物で加硫接着されたゴムと金属または樹脂との複合体。
- 1 7. 水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水
- 10 溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J161/06, B32B15/06, B32B25/08, C08L61/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J161/06, B32B15/06, B32B25/08, C08L61/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-306340 A (NOK Kabushiki Kaisha), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012], [0025] to [0026] (Family: none)	1-17
Y	US 5200455 A (Lord Corp.), 06 April, 1993 (06.04.93), Claims & WO 93/15160 A & EP 624184 A1 & JP 7-503272 A	1-17
Y	JP 61-278579 A (NOK Kabushiki Kaisha), 09 December, 1986 (09.12.86), Claims; page 2, lower right column, upper part (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 March, 2004 (04.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000518

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Furthermore, any other common matter is not considered to be a special technical feature.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000518

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-17 is the "phenolic resin emulsion prepared from a methyl ethyl ketone solution of a water-insoluble phenolic resin and an aqueous solution of a water-soluble polymeric material" given in claim 1. However, as a result of an international search, this common matter was found to be disclosed in the documents shown in the attached sheet or be an invention easily attainable by persons skilled in the art based on subject matters disclosed in the documents. Consequently, that common matter neither is novel nor involves an inventive step, and cannot be regarded as a special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J161/06, B32B15/06, B32B25/08, C08L61/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J161/06, B32B15/06, B32B25/08, C08L61/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-306340 A (エヌオーケー株式会社) 1994. 11. 01, 特許請求の範囲, 段落【0011】-【0012】, 【0025】-【0026】 (ファミリーなし)	1-17
Y	US 5200455 A (Lord Corporation) 1993. 04. 06, claims &WO 93/15160 A1 &EP 624184 A1 &JP 7-503272 A	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 6 1 - 2 7 8 5 7 9 A (エヌオーケー株式会社) 1 9 8 6 . 1 2 . 0 9 , 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄上段 (ファミリーなし)	1 - 1 7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-17に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「水不溶性フェノール樹脂のメチルエチルケトン溶液と水溶性高分子物質水溶液とから調製されたフェノール樹脂エマルジョン」であるが、国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されている発明であるか、各文献に開示されている発明に基づき、当業者が容易に発明し得たものであるから、新規性及び進歩性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえないとともに、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。